



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 196 42 506 C 1

51 Int. Cl.⁶:
C 04 B 41/85
C 04 B 35/58
C 04 B 35/577
C 04 B 35/84

21 Aktenzeichen: 196 42 506.9-42
22 Anmeldetag: 15. 10. 96
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 10. 97

DE 196 42 506 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

SIBCO GmbH, 01917 Kamenz, DE

74 Vertreter:

Ilberg, Roland, Dipl.-Ing.; Weißfloh, Ingo, Dipl.-Ing.
(FH), 01474 Schönfeld-Weißig

72 Erfinder:

Jährg, Heinz-Peter, Dr.-Ing., 01920 Bernbruch, DE;
Winzler, Hans-Werner, 01917 Kamenz, DE;
Kokužkin, Boris J., Moskau/Moskva, RU; Rodnova,
Valeria V., Moskau/Moskva, RU

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 44 09 377 A1
US 54 41 762
US 31 89 477
WO 93 20 026 A
DE-Z.: cfi/Ber. OKG 1992, 445-460;

54 Erzeugnis auf der Basis von Kohlenstoff und Kohlenfaserstoffen, Karbiden und/oder Di-Karbiden und Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verwendung des Erzeugnisses

57 Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis auf der Basis von Kohlenstoff, Kohlenfaserstoffen, Karbiden und/oder Di-Karbiden für wärmebeständige, verschleißfeste Anwendungsprofile, wie z. B. Bremsscheiben und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Erfindungsgemäß besteht das Erzeugnismaterial aus einem Basismaterial A und einer Schutzschicht B, die wie folgt zusammengesetzt sind:
Basismaterial A: C + SiC + Cu + Si₃N₄ + BN und
Schutzschicht B: HfC + SiC + B₄C + HfN + BN + Si₃N₄ + HfB₂ + HfSi₂.

DE 196 42 506 C 1

Die Erfindung betrifft ein temperaturbeständiges, hochfestes Erzeugnis auf der Basis von Kohlenstoff, Kohlenfaserstoffen, Karbiden und/oder Di-Karbiden unter Anwesenheit von Kupfer für verschleißunterworfenen und/oder maßgenaue Anwendung, wie Bremscheiben, Lagerschalen, Führungen, Lehrdornen u.ä. sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Kohlenstoff hat bekanntlich eine bestimmte Grundfestigkeit. Bei Raumtemperatur reaktionsträge, beginnt er bei Temperaturen höher 673 K an der Luft zu oxidieren, was sich nachteilig auf die Festigkeit als Trägermaterial auswirkt. Mit anderen Worten, mit höherer Temperaturbeanspruchung des Materials sinkt seine Festigkeit infolge erhöhter Oxidation sowohl der Außenoberfläche als auch der verbliebenen, ungeschützten inneren Oberfläche des Materials.

Aus der DE 44 09 377 A1 ist bereits ein wärmebeständiges, verschleißfestes Material, enthaltend 25–60 Gewichtsprozent Siliziumkarbid, 5–20 Gewichtsprozent Kupfer, 0,2–2,0 Gewichtsprozent Eisensilicide, 0,2–2,0 Gewichtsprozent Mangansilicide, 0,2–4,0 Gewichtsprozent Eisenkarbide, 0,2–4,0 Gewichtsprozent Manganankarbide, 0,1–0,8 Gewichtsprozent einer festen Lösung von Kupfer in Mangan und ergänzend auf 100 Gewichtsprozent reinen Kohlenstoff in Form von Graphit bekannt. Die Herstellung erfolgt, indem der Graphit mit einer offenen Porosität von 20–55% bei einer Temperatur von 1770–2270 K in einer Lösung getränkt wird, die 5–10 Gewichtsprozent Eisen-Mangan-Anteile, 5–20 Gewichtsprozent Kupfer-Anteile und auf 100 Gewichtsprozent ergänzend Silizium-Anteile enthält.

Dieses Material eignet sich einerseits für verschleißbeanspruchte Bauteile, wie Bremscheiben, Führungen, Lagerschalen und andererseits zur Herstellung maßgehaltener Produkte, wie Endmaße oder Lehrdorne. Für die noch wesentlich festeren Strukturen, die Kohlenfaserstoffe als Basismaterial bieten würde, eignet sich das vorbeschriebene Material und Verfahren jedoch nicht, weil:

1. nur eine Arbeitstemperatur von maximal 1670–1720 K möglich ist. Darüber hinaus sinkt die Festigkeit des Materials extrem.
2. sich an der Oberfläche des Materials immer MnSi_2 in $\text{MnO} + \text{SiO}_2$ umwandeln kann, was zur Bildung von weniger festen Zonen an der Oberfläche führt und
3. MnSi_2 selber zwar eine hohe Abriebfestigkeit besitzt, jedoch eine geringere Biege- und Bruchfestigkeit aufweist, was die Qualität der Oberfläche nachteilig beeinflusst.

Das Ausgangsmaterial nach der o.g. DE-44 09 377 A1 basiert, wie gesagt, auf auf Graphit. Bei der Herstellung des Materials bauen sich um die Poren des Graphits Karbidverbindungen (Metall \times Silizium) bzw. komplizierte Karbidverbindungen mit Metallen (Metall I \times Silizium \times Metall II \times Silizium) auf.

Dabei verbleiben jedoch in Abhängigkeit der Prozeßparameter und Prozeßdauer im Innern der Poren noch bis zu 20% freie Räume, die das Eindringen von gasförmigem Sauerstoff in die Tiefe des Materials begünstigen, was bedeutet, daß es zu einer Oxidation in den tieferen Schichten des Trägermaterials kommen kann.

Ganz ähnliche Verhältnisse würde man bei Verwendung von Kohlenfaserstoffen als Trägermaterial vorfin-

den. Hier würden sich um die Fasern des C–C-Materials herum Karbide bilden, die im Innern des Materials die Zwischenräume auffüllen. Dabei würden sowohl die Längsfasern als auch die Quersfasern des Materials einbezogen. Allerdings verblieben auch hier in den Zwischenräumen noch 10–20% freie Räume übrig, die eine Oxidation des Kohlenstoffs und damit Qualitätseinbuße des Konstruktionsmaterials zuließen.

Aus K. J. Hüttinger/P. Greil "Keramische Verbundwerkstoffe für Höchsttemperaturanwendungen": cfi/Ber. DKG 69 (1992) No. 11/12, S. 445 ff sind Verbundwerkstoffe für Höchsttemperaturanwendungen grundsätzlich bekannt, die auch einen Teil der Stoffe, aus denen die Basis- bzw. Schutzschicht der vorliegenden Anmeldung zusammengesetzt ist, verwenden, jedoch wird das Problem der Mikrorisse und des wirksamen Oxidationsschutzes bei Temperaturen über 1800–2000 K bisher nicht sicher beherrscht.

Weiter ist aus der WO 93/20026 eine elektrochemische Zelle auf Basis von Kohlenstoff oder Graphit bekannt, die mit einer Oxidationsschutzschicht aus Boriden, Siliciden, Nitriden, Carbiden usw. geschützt ist, und durch Aufstreichen oder Infiltrieren dieser Stoffe hergestellt ist, jedoch muß die so geschützte Zellwand keinen hohen mechanischen Beanspruchungen gewachsen sein.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neuartiges Erzeugnis zu entwickeln und herzustellen, daß, ausgehend von dem vorbekannten Material, verbesserte Eigenschaften besitzt und technologisch vorteilhaft hergestellt werden kann. Insbesondere soll durch die mögliche Verwendung von Kohlenfaserstoffen als Basismaterial die Festigkeit, insbesondere die Oberflächenfestigkeit, weiter erhöht und durch Verwendung spezieller Metalle zur Karbidbildung die Wärmebeständigkeit weiter erhöht werden, die Oxidationsgeschwindigkeit des Materials verlangsamt bzw. in den tieferen Schichten überhaupt unterbunden sowie eine damit einhergehende Rißbildung in Erzeugnissen bei mechanisch starkbelasteter und häufig zugleich temperaturbeanspruchter Nutzung des Materials verhindert werden.

Die Herstellungstechnologie soll ferner den Aufbau einer prozeßgesteuerten Schutzschichtendicke ermöglichen.

Die Aufgabe bezüglich der Qualität des Erzeugnisses wird gelöst, indem die Oberfläche seines Materials und dessen Poren "geschlossen" werden. Dies wird durch die Bildung von Karbiden auf der Materialoberfläche erreicht, z. B. durch die Bildung von Siliziumkarbid \times Hafniumkarbid; Siliziumkarbid \times Molybdänkarbid; Siliziumkarbid \times Borkarbid, die eine wirksame Schutzschicht gegen das Eindringen von Luftsauerstoff in das Innere des Erzeugnisses bilden und zugleich die Oberflächenfestigkeit bedeutend erhöhen. Bei Verwendung schwerschmelzender Metalle zur Karbidbildung, wie Molybdän, Zirkonium, Tantal, Hafnium, Wolfram u. a., verbessert sich weiterhin die Temperaturbeständigkeit des Materials gegenüber der des eingangs genannten Materials. Das erfindungsgemäß hergestellte Erzeugnis beruht auf einem Material, das aus einem "Basismaterial" A und einer "Schutzschicht" B besteht, die wie folgt zusammengesetzt sind:

Basismaterial A:

$\text{C} + \text{SiC} + \text{Cu} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$

Schutzschicht B:

$\text{HfC} + \text{SiC} + \text{B}_4\text{C} + \text{HfN} + \text{BN} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{HfB}_2 + \text{HfSi}_2$

Der einbezogene Anteil Kupfer in reiner Form in die Zusammensetzung des Grundmaterials führt zu einer verbesserten Wärmespeichereigenschaft des Material und verhindert eine Erhöhung der Materialtemperatur über die Umgebungstemperatur hinaus. Außerdem wird die Abriebsfestigkeit des Materials erhöht.

Bezüglich des Herstellungsverfahrens wird die Aufgabe nach dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 4 gelöst. Weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 5 bis 13 angegeben.

Die Behandlung des Materials unter Silizium- und Stickstoffatmosphäre führt dazu, daß ein Teil des Hafniums und Bors in Form von HfSi_2 , HfN , BN und BC aus der Schutzschicht in die oberen Schichten des Basismaterials eindringt. Das führt zu einer Mischschicht zwischen dem Basismaterial A und der Schutzschicht B, die wiederum Rißbildungen in der Schutzschicht B bei Nutzung des Erzeugnisses bei hohen Temperaturen verhindert.

Die Bildung leichtlösbarer Oxide (SiO_2 , B_2O_3) infolge weiterer Umwandlungen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre verschließt die offenen Poren im Basismaterial A und verhindert das Eindringen von gasförmigem Sauerstoff in die Tiefe des Materials, d. h., es wird eine Oxidation in den tieferen Schichten des Basismaterials A verhindert.

Die vorliegende Technologie gestattet es, die Stärke der Schutzschicht B in Abhängigkeit der Prozeßparameter zu steuern. Bei Notwendigkeit kann eine Schutzschicht B bis zu einer Stärke von 0,5–1,0 mm erzeugt werden.

Weiterhin erschwert die stufenweise Oxidation in der Schutzschicht B die Oxidation allgemein, was die Oxidationsgeschwindigkeit wesentlich verringert.

Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Herstellung

Zunächst wird der Kohlenstoff des vorgeformten Rohlings mit einer Porösität von 15–50% als Basismaterial mit einer Masse von Silizium, Bor, Kupfer und Molybdän oder einem anderen Schwermetall wie Zirkonium, Hafnium, Wolfram und Tantal infiltriert oder getränkt. Dabei haben die Elemente folgende Anteile:

2–7 Gewichtsprozent Bor,
10–20 Gewichtsprozent Kupfer,
5–10 Gewichtsprozent schwerschmelzbare Metalle (Molybdän, Zirkonium, Hafnium, Wolfram).

Bei der Reaktion in einem Vakuumofen gehen die verschiedenen Elemente in bestimmter Reihenfolge Verbindungen ein: Zuerst bilden sich Siliziumkarbid und danach Borkarbid. Dabei formiert sich Siliziumkarbid \times Borkarbid mit einem Anteil an Siliziumkarbid von 95–98 Gewichtsprozent.

Bei Material auf Graphitbasis bilden sich die Verbindungen der Elemente in folgenden Gewichtsverhältnissen:

Kohlenstoff zu Karbid zu Siliziden oder Di-Siliziden wie 1 : (0,5–1,2) : (0,12–0,3) und
bei Material auf C–C-Basis wie 1 : (0,35–0,9) : (0,12–0,3).

Allgemein kann deshalb ein Verhältnis von 1 Anteil Kohlenstoff zu (0,4–1,2) Anteilen Karbide und zu (0,10–0,30) Anteilen Silizide und Di-Silizide festgestellt werden.

Der Herstellungsprozeß vom Rohling zum fertigen Erzeugnis erfolgt unter Sauerstoffausschluß in vier Ver-

fahrensschritten:

1. Verfahrensschritt:

Im Vakuumofen erfolgt bei einer Temperatur von 2190–2220 K und einem Druck von 60–400 Pa eine Massezunahme des getränkten Rohlings auf 15–150%. Der Rohling darf keine Tränkfehler auf der Oberfläche in Form von geronnenen Tropfen der Lösung aufweisen. Anschließend erfolgt eine Zwischenkühlung. Erforderlichenfalls ist der Rohling erneut zu erwärmen und wiederum zwischenzukühlen.

2. Verfahrensschritt:

Es wird eine Paste, bestehend aus einem Pulver und einem organischen Bindemittel, hergestellt. Das Pulver ist aus Hafnium (60–80%), amorphem Bor (5–15%) und Kohlenstoff (Rest zu 100%) zusammengesetzt. Das organische Bindemittel ist eine 5–15% wäßrige Lösung von Natrium-Karboxylmethylzellulose. Diese Paste wird in einer gleichmäßigen Schicht auf die zu behandelnde Oberfläche des Rohlings nach vollendetem 1. Verfahrensschritt aufgetragen.

3. Verfahrensschritt:

Der mit Paste behandelte Rohling wird bei einer Temperatur $T < 360$ K bis zur völligen Ausscheidung der Feuchtigkeit getrocknet.

4. Verfahrensschritt:

Anschließend wird der Rohling einer Wärmebehandlung in Silizium- und Stickstoffatmosphäre unterzogen. Dabei werden folgende Schritte durchgeführt:

4a) Erwärmung auf $T = 1870$ – 2020 K mit einem Temperaturgradienten von 100–150 K/h;

4b) Halten der Temperatur $T = 1870$ – 2020 K im Verlaufe von 15–120 Minuten;

4c) Erwärmen der Temperatur auf $T = 2120$ – 2220 K mit einem Temperaturgradienten von 100–130 K/h;

4d) Halten dieser Temperatur im Verlaufe von 15–20 Minuten;

4e) Abkühlung auf eine Temperatur von 870–1070 K mit einem Temperaturgradienten von 100–300 K/h.

Im Ergebnis einer solchen Behandlung erhält man ein Erzeugnis aus einem Material, das aus einem Basismaterial A und einer Schutzschicht B besteht, die wie folgt zusammengesetzt sind:

Basismaterial A:

$\text{C} + \text{SiC} + \text{Cu} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$ und

Schutzschicht B:

$\text{HfC} + \text{SiC} + \text{B}_4\text{C} + \text{HfN} + \text{BN} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{HfB}_2 + \text{HfSi}_2$.

Die Schmelztemperaturen der Bestandteile betragen: Basismaterial A: C: 4020 K; SiC: 2973 K; Cu: 1356 K; Si_3N_4 : 2173 K; BN: 3273 K und

Schutzschicht B: HfC: 4163 K; SiC: 2973 K; B_4C : 2623 K; HfN: 3310 K; BN: 3273 K; Si_3N_4 : 3173 K; HfB_2 : 3523 K; Rf-Si_2 : 1760 K.

Dabei haben die Elemente im Material folgende Aufgaben:

Si: Hauptelement, verbindet alle anderen Elemente untereinander und dringt leicht in alle Poren des Basismaterials (Kohlenstoff) ein.

Cu: Element mit großer Wärmespeichereigenschaft,

das eine große Wärmemenge bei Temperaturerhöhung des Basismaterials aufnehmen kann. Die Anwesenheit von Kupfer im Basismaterial A führt dazu, daß bei Erwärmung die Temperatur des Materials kleiner ist als die Temperatur der umgebenden Atmosphäre.

Hf, B, N: Elemente, die Verbindungen bilden, welche eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen.

Die Schutzschicht B widersteht Temperaturen von 2070—3270 K in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Atmosphäre und der Verweilzeit in der Umgebungstemperatur.

Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Luft) erfolgt allmählich eine Oxidation von HfC, SiC, HfN und BN. In der Realität verläuft diese Oxidation so langsam, daß die leicht löslichen Oxide sich mit den schwerlöslichen und damit weniger chemisch aktiven Verbindungen verbinden, z. B. (Hf, Si)O₂ × B₂.

Diese Reaktionen haben eine Besonderheit: Je höher die Nutzungstemperatur des Erzeugnisses und damit seines Materials ist, desto schlechter sind die thermodynamischen Bedingungen der "Reaktion", d. h., die Reaktion verlangsamt sich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer solchen Verbindung

$\text{HfC} + (\text{Hf, Si}) \times \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HfO}_2 + m \times \text{SiO} + n \times \text{BO}$ 25
ist wesentlich geringer als z. B. die Reaktion

$\text{HfC} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{CO} + 3\text{SiO}$.

Die Oxide haben folgende Schmelztemperatur: HfO₂: 3063 K; B₂O₃: 723 K; SiO₂: 1953 K. Sobald sich die Oxide an der Oberfläche gebildet haben, ist die Umwandlung 30 beendet.

Unter den Bedingungen der Wärmebeanspruchung des Erzeugnisses in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, also beispielsweise beim harten Einsatz von Bremsscheiben, Führungen, Lagerschalen, Lehdornen u.ä., erfolgt ab einer bestimmten Gebrauchstemperatur (T > 1946 K) eine zusätzliche chemische Reaktion, die die Qualität des Materials weiter verbessert.

$\text{HfN} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{NO}_2$ 40

$\text{HfC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{CO}_2$

$\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$

$\text{B}_4\text{C} + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$

$\text{Si}_3\text{N}_4 + 7\text{O}_2 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 4\text{NO}_2$

$2\text{BN} + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NO}_3^*)$. 45

Tiefere Oxidation

Bei einem Temperaturintervall von 723 K (BO) bis 1953 K gehen folgende Reaktionen vor sich: 50

$\text{HfN} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{BO} + \text{BN}$

$\text{BN} + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 5 \text{BO} + \text{NO}$

$\text{SiC} + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO} + 4\text{BO} + \text{CO}$. 55

Zuerst bilden sich die festen Verbindungen HfO₂ und BN, danach gasförmige Verbindungen BO, NO, SiO, CO. Es bleibt HfO₂ erhalten.

Bei Temperaturen höher T = 1963 K bildet sich die flüssige Verbindung SiO₂ wie folgt um: 60

$\text{HfC} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{CO} + 3\text{SiO}$

$\text{HfN} + 4\text{SiO}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{NO}_2 + 4\text{SiO}$

$\text{BN} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{BO} + 2\text{SiO} + \text{NO}$

$\text{SiC} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO} + \text{CO}$. 65

Patentansprüche

1. Erzeugnis auf der Basis von Kohlenstoff, Karbiden und/ oder Di-Karbiden, dadurch gekennzeichnet, daß das Material des Erzeugnisses aus einem Basismaterial A und einer Schutzschicht B besteht, die wie folgt zusammengesetzt sind:

Basismaterial A: C + SiC + Cu + Si₃N₄ + BN und Schutzschicht B: HfC + SiC + B₄C + HfN + BN + Si₃N₄ + HfB₂ + HfSi₂.

2. Erzeugnis nach Anspruch 1, gekennzeichnet, durch ein Basismaterial A mit folgenden Bestandteilen und Schmelztemperaturen: C: 4020 K; SiC: 2973 K; Cu: 1356 K; Si₃N₄: 2173 K; BN: 3273 K.

3. Erzeugnis nach Anspruch 1, gekennzeichnet, durch eine Schutzschicht B mit folgenden Bestandteilen und Schmelztemperaturen: HfC: 4163 K; SiC: 2973 K; B₄C: 2623 K; HfN: 3310 K; BN: 3273 K; Si₃N₄: 3173 K; HfB₂: 3523 K; HfSi₂: 1760 K.

4. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses auf der Basis von Kohlenstoff, Kohlenfaserstoffen, Karbiden und/ oder Di-Karbiden mit hoher Oberflächenfestigkeit und großer Temperaturbeständigkeit nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

a) Ein Rohling auf Basis von Kohlenstoff in Form von Graphit oder Kohlenfaserstoffen wird mit einer Masse von Silizium, Bor, Kupfer und einem oder mehreren schwerschmelzbaren Metallen infiltriert oder getränkt;

b) Es erfolgt eine Reaktion unter Sauerstoffausschluß zur Bildung von zunächst Siliziumkarbid und danach Borkarbid;

c) Unter Sauerstoffausschluß erfolgen weiterhin die Verfahrensschritte:

c1) Massezunahme des getränkten Rohlings auf 15—150% bei einer Temperatur von 2190—2220 K und einem Druck von 60—400 Pa;

c2) Zwischenkühlung;

c3) Herstellung einer Paste aus Hafnium, Bor, Kohlenstoff und organischen Bindemitteln und Auftragen dieser Paste in einer gleichmäßigen Schicht auf die Oberfläche des Rohlings;

c4) Trocknen des behandelten Rohlings bis zur völligen Ausscheidung der Feuchtigkeit;

c5) Abschließende Wärmebehandlung in Silizium- und Stickstoffatmosphäre.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenstoff mit einer Porosität von 15—50% verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als schwerschmelzbares Metall Molybdän, Zirkonium, Hafnium, Wolfram und/ oder Tantal dient.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsprozentage sich verhalten wie:

2—7 Gewichtsprozent Bor,

10—20 Gewichtsprozent Kupfer,

5—10 Gewichtsprozent schwerschmelzbare Metalle.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich Siliziumkarbid × Borkarbid mit einem Anteil an Siliziumkarbid von 95—98 Gewichtsprozent formiert.

9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich ein Verhältnis von 1 Anteil Koh-

lenstoff zu 0,4— 1,2 Anteilen Karbide und zu 0,10— 0,30 Anteilen Silizide und Di-Silizide einstellt.

10. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste aus einem Pulver, bestehend aus Hafnium (60— 80%), amorphem Bor (5— 15%) und Kohlenstoff (Rest zu 100 %), und einem organischen Bindemittel in Form einer 5— 15% wäßrige Lösung von Natrium-Carboxymethylzellulose besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen des mit Paste behandelten Erzeugnisses bei einer Temperatur $T < 363$ K erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch eine Wärmebehandlung des mit getrockneten Paste versehenen Rohlings wie folgt:

a) Erwärmung auf $T = 1870—2020$ K mit einem Temperaturgradienten von 100— 150 K/h;

b) Halten der Temperatur $T = 1870—2020$ K im Verlaufe von 15 bis 120 Minuten;

c) Erwärmen der Temperatur auf $T = 2120—2220$ K mit einem Temperaturgradienten von 100— 130 K/h;

d) Halten dieser Temperatur im Verlaufe von 15— 20 Minuten;

e) Abkühlung des Erzeugnisses auf eine Temperatur von 870— 1070 K mit einem Temperaturgradienten von 100— 300 K/h.

13. Erzeugnis aus nach einem der Ansprüche 4 bis 12 hergestellten Verfahren, gekennzeichnet durch die Verwendung als Bremsscheiben, Lagerschalen, Führungen, Lehrdorne.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Wear and heat resistant carbon or carbide product

Patent Number: DE19642506
Publication date: 1997-10-23
Inventor(s): WINZLER HANS-WERNER (DE); JAEHRIG HEINZ-PETER DR ING (DE);
RODNOVA VALERIA V (RU); KOKUZKIN BORIS J (RU)
Applicant(s): SIBCO GMBH (DE)
Requested
Patent: ☐ DE19642506
Application
Number: DE19961042506 19961015
Priority Number
(s): DE19961042506 19961015
IPC
Classification: C04B41/85; C04B35/58; C04B35/577; C04B35/84
EC Classification: C04B41/52, C04B35/65, F16D69/02D
Equivalents:

Abstract

New heat resistant carbon, carbide and/or dicarbide products comprise: (A) a base material consisting of the components (melting temperatures in brackets) C (4020 K), SiC (2973 K), Cu (1356 K), Si₃N₄ (2173 K) and BN (3273 K); and (B) a protective layer consisting of HfC (4163 K), SiC (2973 K), B₄C (2623 K), HfN (3310 K), BN (3273 K), Si₃N₄ (3173 K), HfB₂ (3523 K) and HfSi₂ (1760 K). Also claimed is a process for producing the above carbon, carbide and/or dicarbide products with high surface strength and high temperature resistance, by: (i) infiltrating a carbon-based preform, in the form of graphite or carbon fibres, with silicon, boron, copper and one or more refractory metals; (ii) reacting the preform, in the absence of oxygen, to form firstly silicon carbide and then boron carbide; (iii) increasing weight by 15-150% at 2190-2220 K and 60-400 Pa; (iv) intermediate cooling; (v) applying a uniform surface layer of a paste of hafnium, boron, carbon and organic binder (preferably sodium carboxy-methyl cellulose); (vi) complete drying; and (vii) heat treatment in a silicon and nitrogen atmosphere. Further claimed is a product produced by the above process and used as a brake disc, bearing shell, guide or calibration tool.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

DOCKET NO: SGC 02/10

SERIAL NO: 10/617,640

APPLICANT: Benitsch

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100